Untersuchungen in der Reihe des 5.2-Nitrotolylmerkaptans

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der
Universität Marburg

vorgelegt von

Gertrud Kahn

aus Frankfurt a. M.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

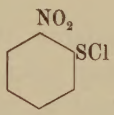
MARBURG
Buch- und Steindruckerei Köster & Schell.
1914

Von der Fakultät als Dissertation angenommen
am 11. November 1914.

Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

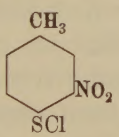
Allgemeiner Teil.

Die früheren Arbeiten von Zincke und seinen Schülern über Arylschwefelchloride haben gezeigt, daß die Substituenten bezw. ihre Stellung zueinander Einfluß auf die Eigenschaften dieser Verbindungen haben. So unterscheidet sich das 1.4-Nitrophenylschwefelchlorid[1]) durch seine bemerkenswert größere Zersetzlichkeit von dem 1.2-Nitrophenylschwefelchlorid[2]):



Auch manche seiner Derivate sind leichter zersetzlich als die des Isomeren. Daraus ließ sich der Schluß ziehen, daß die in Parastellung zum Schwefel stehende Nitrogruppe einen geringeren Einfluß auf die Beständigkeit des Schwefelchlorids und seiner Derivate ausübt, als die in Orthostellung stehende, die das erfahrungsgemäß in hohem Maße tut.

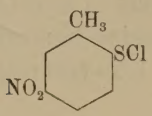
In der Toluolreihe ist zunächst das 3.4-Nitrotoluolschwefelchlorid[3]) untersucht worden, bei dem Nitrogruppe und Schwefel in Orthostellung stehen:

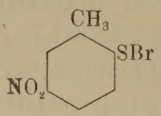


1) Zincke und Lenhardt, A. 400, 1.
2) Zincke und Farr, A. 391, 55.
3) Zincke und Röse, A. 406, 103.

Nach dem Gesagten wäre es nun von Interesse gewesen, auch das die Nitrogruppe in Parastellung zum Schwefel enthaltende 5.2-Nitrotoluolschwefelchlorid kennen zu lernen und mit dem Isomeren zu vergleichen.

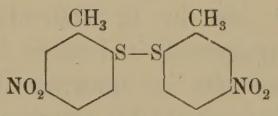
Auf Veranlassung des Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Th. Zincke habe ich daher versucht, das 5.2-Nitrotoluolschwefelchlorid bezw. das entsprechende Bromid darzustellen:





Merkwürdiger Weise und gegen alle Voraussetzung gelang dies jedoch nach keiner der versuchten Methoden, wenn auch eine etwas geringere Beständigkeit gegenüber der Orthoverbindung nach den Erfahrungen in der Benzolreihe zu erwarten war.

Es wurde zunächst nach den früher angewandten Methoden Chlor in die Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung des 5.5′-2.2′-Dinitroditolyldisulfids

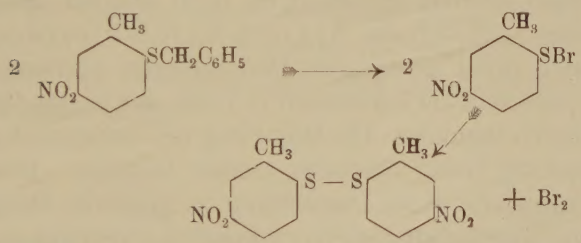


eingeleitet. Dabei ging nur ein verhältnismäßig kleiner Teil in Lösung, und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde regelmäßig das unveränderte Disulfid zurück erhalten, das häufig reiner war, als das Ausgangsmaterial. Auch Brom wirkt in der Kälte nicht auf das Disulfid ein, und selbst die Behandlung mit Brom in der Wärme lieferte kein greifbares Resultat. Allerdings entstanden bei Temperaturen von 100—140°

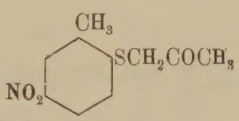
bromhaltige Verbindungen, die jedoch einen hohen Schmelzpunkt besitzen. Vermutlich handelt es sich um Substitutionsprodukte, die von dem unverändert gebliebenen Disulfid schwer zu trennen sind.

Dagegen scheinen sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Disulfid bei derselben Temperatur geringe Mengen des Schwefelchlorids zu bilden. Sie wurden in die Acetonylverbindung übergeführt, die aber nicht in genügender Menge und Reinheit erhalten werden konnte, um sich mit Sicherheit charakterisieren zu lassen.

Auch von dem 5.2-Nitrotolylbenzylsulfid ausgehend wurde die Darstellung des Schwefelbromids versucht. Bei der Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung des Nitrotolylbenzylsulfids entsteht Disulfid. Es muß sich also offenbar intermediär das sehr unbeständige Bromid gebildet haben, das unter Abspaltung von Brom schnell in das Disulfid übergeht:



Noch ein andrer Umstand spricht für die intermediäre Bildung des Bromids. Nach dem Abdunsten des Chloroforms gelang es einmal, das Reaktionsprodukt durch Lösen in Aceton in eine Verbindung überzuführen, die offenbar auch als die Acetonylverbindung anzusehen ist:



Allerdings war sie schon reichlich durch Disulfid verunreinigt. In der Regel war nach dem Abdunsten des Lösungsmittels nur noch Disulfid nachzuweisen.

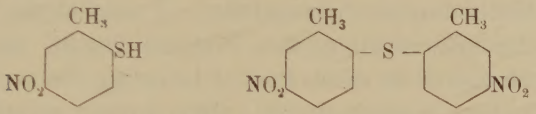
Nach den Beobachtungen von Fries[1]) werden die Sulfinsäuren durch Bromwasserstoff spielend leicht reduziert. Unter Abscheidung von Brom entstehen entweder Arylschwefelbromide oder, wenn diese unter den gegebenen Bedingungen unbeständig sind, Aryldisulfide.

Es wurde nun auch in der vorliegenden Reihe versucht, durch Reduktion der Sulfinsäure mit Bromwasserstoff zu dem Schwefelbromid zu gelangen. Bei dieser Reaktion entstand zunächst ein öliges Produkt, das beim Anreiben nach und nach fest wurde und dann mit dem Disulfid identifiziert werden konnte. Offenbar enthält das ölige Produkt das Schwefelbromid, das auch hier schnell in das Disulfid übergeht.

Nach alledem erscheint es nicht absolut ausgeschlossen, daß sich das Arylschwefelchlorid oder Bromid unter geeigneten Bedingungen nachweisen ließe, vielleicht am leichtesten in Form der beständigen Acetonylverbindung. Die Isolierung der unbeständigen Verbindung selbst erscheint jedoch fraglich. Jedenfalls kann von einer Darstellung in größerer Menge, die eine eingehende Untersuchung dieser Verbindungen ermöglichte, nach den bisher bekannten Methoden nicht die Rede sein. Es wurde daher von den dahingehenden Versuchen Abstand genommen, und die begonnenen Untersuchungen wurden in anderer Richtung fortgesetzt, um wenigstens einen kleinen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Arylschwefelverbindungen zu liefern.

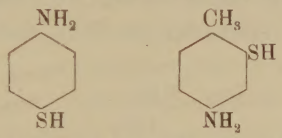
1) Fries und Vogt, A. 381, 319. Fries und Schürmann, B 47, 1195

Im wesentlichen sind es Derivate des 5.2-Nitrotolylmerkaptans und des 5.5'-2.2'-Dinitroditolylsulfids



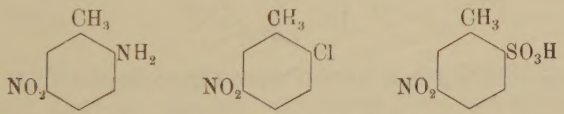
sowie der entsprechenden Aminoverbindungen. welche ich dargestellt und, soweit es anging, näher untersucht und mit den Isomeren verglichen habe.

Von Isomeren bezw. Analogen der Aminoverbindungen kamen das 1.4-Aminophenylmerkaptan[1]) und das 4.2-Aminotolylmerkaptan[2]) in Betracht,



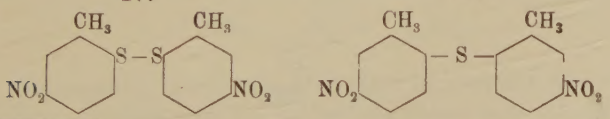
Das Ausgangsmaterial der vorliegenden Untersuchungen bildete das aus dem 5.2-Nitrotoluidin (I) nach der Sandmeyerschen Reaktion dargestellte 5.2-Nitrochlortoluol (II), neben der von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellten 5.2-Nitrotoluolsulfosäure (III).

I. II. III.



Aus dem Nitrochlortoluol wurde das 5.5'-2.2'-Dinitroditolyldisulfid (IV) sowie das entsprechende Monosulfid (V) erhalten.

IV. V.



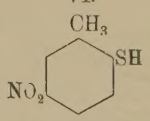
1) Zincke und Jörg, B. 42, 3362, B. 43, 3443, B 44, 614.
2) Zincke und Rollhäuser, B. 45, 1495.

Beide bildeten die Ausgangsmaterialien für eine Reihe von andern Verbindungen.

Zur Darstellung des Disulfids gelangten verschiedene Methoden zur Anwendung. Zunächst die Wohlfahrtsche (Einwirkung von Natriumdisulfid auf das Nitrochlortoluol in alkoholischer Lösung), die verschieschiedentlich variiert wurde, aber immer schwer zu reinigende Produkte lieferte, gemäß den Erfahrungen, die auch in andern Reihen mit dieser Methode gemacht wurden[1]).

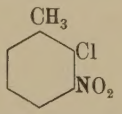
Ein verhältnismäßig reines Disulfid erhält man merkwürdiger Weise bei der Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf die alkoholische Lösung des Nitrochlortoluols. Hier muß zunächst das Merkaptan (VI) entstehen:

VI.

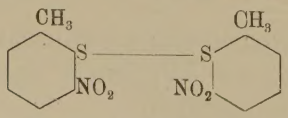


---

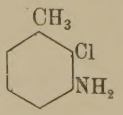
1) Es sei hier erwähnt, daß die Einwirkung von Natriumdisulfid auf das 3.2-Nitrochlortoluol



nicht das zu erwartende 3.3'-2.2'-Dinitroditolyldisulfid



liefert, sondern hier offenbar Reduktion zu dem Amin



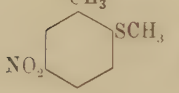
stattfindet.

Dieses ist aber sehr unbeständig und geht ohne Zusatz von Oxydationsmitteln direkt in das Disulfid über[1]). Das so erhaltene Disulfid kann durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig genügend gereinigt werden. In der Folge ist dann diese Methode beibehalten worden, obwohl sich dabei nicht unerhebliche Mengen des Monosulfids (V) gleichzeitig bilden.

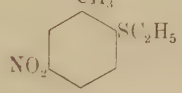
Reduziert man das Rohprodukt zur Darstellung des Merkaptans bezw. dessen Aether in alkalischer Lösung mit Traubenzucker oder Natriumsulfid, so bleibt das Sulfid zurück.

Das aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgefällte Merkaptan (VI) geht schnell wieder in das Disulfid über und ließ sich nicht isolieren. Doch bildet es gut charakterisierte Aether, die weiter untersucht wurden. Durch Schütteln der alkalischen Lösung des Merkaptans mit den entsprechenden Halogenalkylen wurde das 5.2-Nitrotolylmethylsulfid (VII), das 5.2-Nitrotolylaethylsulfid (VIII) und das 5.2-Nitrotolylbenzylsulfid (IX) dargestellt

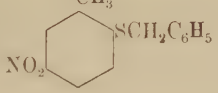
VII.



VIII.

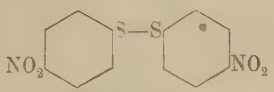


IX.



1) Eine ähnliche Methode findet sich bei Willgeroth, B. 18 333, der aber das zunächst entstehende Mercaptan nachträglich oxydiert.

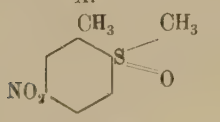
Auch das p-Dinitrodiphenyldisulfid hat sich nach dieser Methode darstellen lassen.



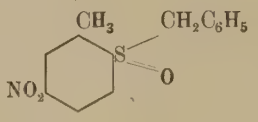
Das zunächst entstehende Merkaptan ist ebenfalls sehr unbeständig und konnte auch bei Bearbeitung dieser Reihe (A. 400, 1) nicht isoliert werden.

Von der Methyl- und Benzylverbindung wurden durch Oxydation mit Perhydrol in Eisessiglösung in der Kälte bezw. in der Wärme die entsprechenden Sulfoxyde (X und XI) und Sulfone (XII und XIII) dargestellt.

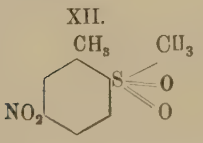
X.

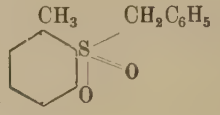


XI.



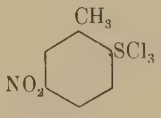
XII.





Bei der Bromierung des Benzylsulfids in Chloroformlösung entsteht, wie bereits erwähnt, das Disulfid. Die Chlorierung des Methylsulfids in Chloroformlösung verläuft nicht einheitlich. Es bildet sich allerdings das zu erwartende Trichlorderivat

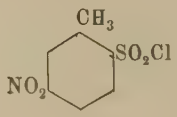
XIV.



das aber von einem zweiten Reaktionsprodukt schwer vollständig zu trennen ist. Das Nebenprodukt, das durch hohen Schmelzpunkt und schwerere Löslichkeit gekennzeichnet ist, enthält vermutlich Chlor im Kern.

Die Chlorierung des Methylsulfids in Eisessiglösung verläuft dagegen glatt und liefert das zu erwartende 5.2-Nitrotolylsulfochlorid.

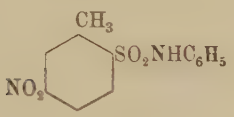
XV.



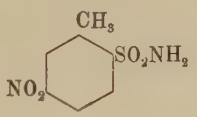
In größerer Menge wurde das Sulfochlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Sulfosäure (III) dargestellt.

Das Sulfochlorid liefert mit Anilin das Anilid (XVI), mit Ammoniumkarbonat das Sulfamid (XVII) und kann durch Reduktion in alkalischer Lösung in die Sulfinsäure (XVIII) übergeführt werden.

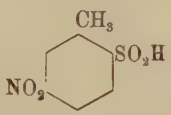
XVI.



XVII.



XVIII.

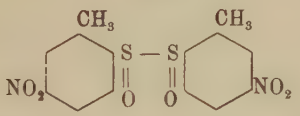


Durch Behandeln des Silbersalzes der Sulfinsäure mit Methyljodid wurde der Methylester dargestellt, der mit dem durch Oxydation des Methylsulfids (VII) erhaltenen Sulfon (XII) identifiziert werden konnte.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Sulfinsäure durch Reduktion mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung in das Disulfid (IV) übergeführt werden kann.

Beim Schmelzen wird die Sulfinsäure unter Bildung des 5.5'-2.2'-Dinitroditolyldisulfoxyds

XIX.



zersetzt, das auch durch Oxydation des Disulfids dargestellt werden kann.

Die Zersetzung von Sulfinsäuren unter Bildung des entsprechenden Disulfoxyds wurde zuerst von Hinsberg[1]) beobachtet.

Hinsberg erklärt den Vorgang so, daß zunächst ein Molekül Sulfinsäure ein zweites zur Sulfosäure RSO_2OH oxydiert und dabei selbst zu einer Verbindung RSOH reduziert wird, und daß diese dann mit einem weiteren Molekül Sulfinsäure unter Bildung des Disulfoxyds reagiert:

$$RSO.OH + RSOH = RSO.SOR + H_2O$$

Wie gesagt kann das Disulfoxyd auch durch direkte Oxydation des Disulfids mit Perhydrol in Eisessiglösung erhalten werden. Die Oxydation verläuft aber nicht glatt. Neben dem Disulfoxyd entstehen anscheinend noch höhere Oxydationsprodukte. Eine bei 141° schmelzende Verbindung, vermutlich das Sulfon, entsteht nur in ganz geringer Menge. Dagegen bilden sich größere Mengen eines äußerst zerfließlichen Produkts, das stark saure Eigenschaften hat. Die Natur dieser Verbindung konnte nicht aufgeklärt werden. Die Sulfosäure (III), deren Entstehung hier an sich nicht ausgeschlossen wäre, ist es jedenfalls nicht, denn diese ist zwar als Sulfosäure verhältnismäßig leicht in Wasser löslich, doch keineswegs zerfließlich. Dagegen, daß es sich um ein Isomeres der Säure (III) handelt, spricht die Analyse des Bariumsalzes der in Frage stehenden Verbindung.

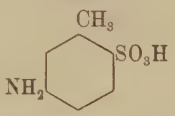
In seinen Eigenschaften zeigt dieses saure Nebenprodukt des Disulfoxyds eine auffallende Aehnlichkeit mit einem bei der Darstellung der Sulfinsäure entstehenden Nebenprodukt, mit dem es vielleicht identisch ist.

Die weiteren Versuche bezogen sich dann auf Aminoverbindungen.

1) B. 36, 109. C. 1908 II, 1348.

Die Reduktion der 5.2-Nitrotoluolsulfosäure (III) mit Zinnchlorür in Salzsäure lieferte die entsprechende Aminosulfosäure:

XX.

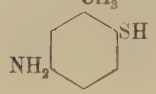


Ob diese mit der von Hayduck [1]) aus einem Gemisch von nitrierten o- und p-Sulfotoluolsäuren, die in Form der Bleisalze getrennt und dann reduziert wurden, neben der Paraamidoorthosulfotoluolsäure erhaltnen Aminosulfotoluolsäure von unbekannter Konstitution identisch ist, bleibe dahingestellt.

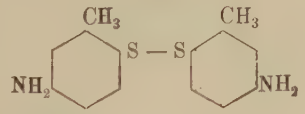
Die an sich weiße Verbindung nimmt beim Umkristallisieren leicht eine rötliche oder blaue Farbe an. Eine intensivere Färbung zeigte die durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure erhaltne Aminosulfotoluolsäure. Dieselben Farberscheinungen wurden auch bei einer anderen Gruppe von Aminoverbindungen beobachtet, bei deren Besprechung darauf zurückzukommen ist.

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Oxydation des zunächst entstehenden Merkaptans (XXI) wurde das Dinitrodisulfid (IV) in das Diaminodisulfid (XXII) übergeführt, das durch die Acetylverbindung (XXIII) charakterisiert wurde:

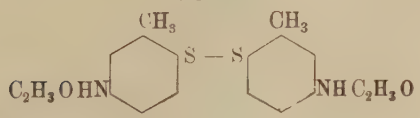
XXI.



XXII.



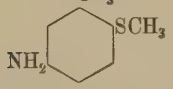
XXIII.



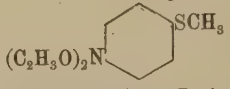
1) A. 177, 57.

Der Methyläther (XXIV) des Aminomerkaptans (XXI) wurde aus der entsprenden Nitroverbindung (VII) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure gewonnen und durch die Acetylverbindung (XXV) charakterisiert:

XXIV.

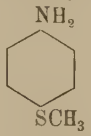


XXV.

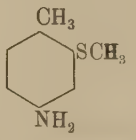


Es ist zu bemerken, daß bei der Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid hier die Diacetylverbindung entsteht, während in den isomeren Reihen Monoacetylverbindungen erhalten wurden.

Sowohl die Base (XXIV) wie vor allem ihr salzsaures und schwefelsaures Salz und mehr oder weniger auch die Acetylverbindung (XXV) zeigten dieselben eigentümlichen Färbungen, die auch bei der Aminosulfosäure beobachtet wurden. Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit einem Tropfen Ferrichlorid, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag. Bei der Oxydation des 1.4-Aminophenylmethylsulfids



erhielten Zincke und Jörg[1]) auch einen blauen Farbstoff, dem sie eine chinonartige Struktur zusprachen. Bei der Oxydation des 4.2-Aminotolylmetylsulfids[2])



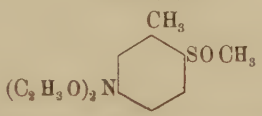
entsteht kein solcher Farbstoff. Seine Bildung wird also offenbar durch die Parastellung des Stickstoffs

1) B. 44, 614. 2) B. 45, 1495.

zum Schwefel begünstigt und wird in der vorliegenden Reihe schon spurenweise durch den Sauerstoff der Luft bewirkt. Er tritt primär nur bei den salzartigen Verbindungen auf. Die Färbung der Base (XXIV) rührt wie die der Acetylverbindung (XXV), welche keine oxydirbare Aminogruppe mehr enthält, von dem Ausgangsmaterial her und hängt auch sehr von dessen Reinheit ab.

Bei der Oxydation der Acetylverbindung (XXV) mit Wasserstoffsuperoxyd scheint wie in den andern Reihen das entsprechende Acetaminotolylsulfoxyd (XXVI) zu entstehen:

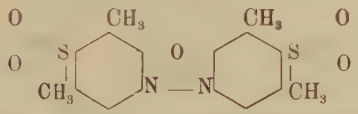
XXVI.



doch hat die Verbindung in dieser Reihe sehr schlechte Eigenschaften. Sie wird erst nach wochenlangem Stehen fest und ist schwer zu reinigen.

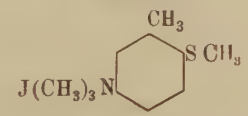
Dagegen verläuft die Oxydation der freien Base (XXIV) mit Wasserstoffsuperoxyd glatt und liefert wie in den andern Reihen[1]) die Azoxyverbindung

XXVII.



Mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung erhitzt liefert das 5.2-Nitrotolylmethylsulfid ebenso wie sein Isomeres die entsprechende Ammoniumverbindung:

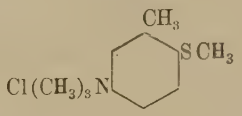
XXVIII.



1) B. 45, 1497. A. 406, 136.

Diese liefert ein Perjodid und ein Perbromid und kann durch Schütteln mit Chlorsilber in die Chlorverbindung (XXIX) übergeführt werden.

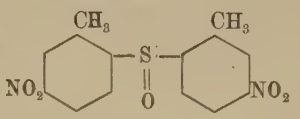
XXIX.



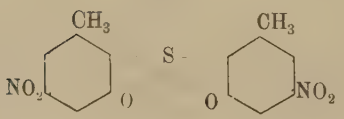
Schließlich ist noch das 5.5'-2.2'-Dinitroditolylmonosulfid (V) untersucht worden, das neben dem Disulfid entsteht.[1]) Man erhält es in guter Ausbeute, wenn man die alkoholische Lösung des Nitrochlortoluols (II) mit frisch bereitetem Kaliumsulfid kocht.

Durch Oxydation mit Perhydrol in der Kälte bezw. in der Wärme wurde das Sulfid in das Sulfoxyd (XXX) und das Sulfon (XXXI) übergeführt:

XXX.



XXXI.



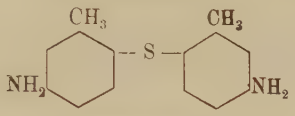
Entsprechend der Darstellung des Diaminodisulfids aus dem Dinitrodisulfid wurde auch aus dem Dinitromonosulfid (V) das Diaminomonosulfid (XXXII) durch

---

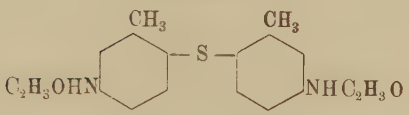
1) Ueber die Entstehung des Monosulfids neben dem Disulfid vgl. den experimentellen Teil S. 24.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Die Base selbst ist flüssig, doch ist die Acetylverbindung (XXXIII) eine gut charakterisierte Verbindung.

XXXII.

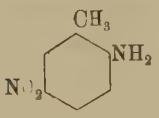


XXXIII.



Experimenteller Teil.

5.2-Nitrotoluidin.



Zur Darstellung des 5.2-Nitrotoluidins aus dem acetylierten o-Toluidin wurden die bisher bekannten Methoden[1]) etwas modifiziert.

Man verfährt am besten in folgender Weise:

In $3^1/_2$ Teile eines Gemischs von 3 Teilen rauchender Salpetersäure und 1 Teil Eisessig, welches sich in einem mit Eis gekühlten Gefäß befindet, trägt man 1 Teil Orthoacetoluid in kleinen Portionen ein. Hierauf läst man 12 Stunden bei Zimmertemparatur stehen, gießt dann in wenig Wasser, filtriert und wäscht gut aus, da noch vorhandene Salpetersäure bei der nachfolgenden Verseifung störend wirkt. Man erhält so nebeneinander die Acetylverbindungen des 3.2.-Nitrotoluidins und des 5.2.-Nitrotoluidins in einer Ausbeute von etwa 85%.

Zur Verseifung wird die Substanz mit der dreifachen Menge roher Salzsäure gekocht. Wenn alles in Lösung gegangen ist, wird die gesamte Flüssigkeitsmenge erst mit der gleichen, dann der doppelten und schließlich der dreifachen Menge Wasser verdünnt,

1) Reverdin und Crépieux, B. 33, 2498.
Lellmann und Würthner, A. 228, 239.

wobei das 3. 2. - Nitrotoluidin in verschiedenen Graden der Reinheit ausgeschieden wird. Die letzte Fraktion enthält schon erhebliche Beimengungen von 5. 2. - Nitrotoluidin. Durch wiederholtes Lösen der unreineren Fraktionen in Salzsäure und fraktioniertes Ausfällen werden diese weiter gereinigt

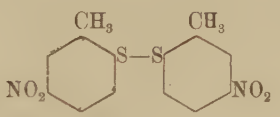
Ist alles 3.2-Nitrotoluidin ausgefällt, so wird durch Zusatz von Natronlauge das Isomere ausgeschieden.

Durchschnittlich erhält man auf diese Weise aus dem Gemisch der Acettoluidine

30% 3.2-Nitrotoluidin
33% 5.2-Nitrotoluidin
10% Mischung.

Das durch Umkristallisieren aus Alkohol noch weiter gereinigte 5.2-Nitrotoluidin wird durch die Sandmeyersche Reaktion in das entsprechende Nitrochlortoluol übergeführt, welches das Hauptausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen bildete.

5.5′-2.2′-Dinitroditolyldisulfid.



Die Tatsache, daß das 3.2-Nitrochlortoluol kaum unter Bildung von Disulfid reagiert, führte zu einem Versuch, das 5.5′2.2′Dinitroditolyldisulfid aus einem durch Nitrieren von o-Chlortoluol dargestellten Gemisch von 3.2- und 5.2-Nitrochlortoluol durch Einwirkung von Natriumdisulfid zu gewinnen. Das so erhaltene Disulfid war jedoch sehr unrein.

Auch die Einwirkung von Natriumdisulfid auf das reine 5.2-Nitrochlortoluol lieferte immer schwer zu reinigende Produkte, sowohl bei Befolgung

der Originalvorschrift von Wohlfahrt[1]) als auch der von dieser in Bezug auf die Mengenverhältnisse etwas abweichenden Methoden, nach denen Zincke und seine Schüler die bisher untersuchten Diaryldinitrodisulfide dargestellt haben.

Bei Anwendung von 60 und 80%igem Alkohol hatte die Einwirkung von Natriumdisulfid dasselbe unbefriedigende Resultat.

Bei einem Versuch zur Darstellung des Merkaptans ergab sich dann schließlich die folgende Methode, die ein verhältnismäßig reines Disulfid lieferte, und die dann auch beibehalten wurde.

20 gr 5.2-Nitrochlortoluol werden in 60 ccm Alkohol auf dem Wasserbad gelöst. Zu der siedenden Flüssigkeit gibt man langsam eine Lösung von 12 gr Kaliumhydrosulfid in 12 ccm Wasser. Man kocht nun noch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad. Dabei wird die anfangs dunkle und undurchsichtige Flüßigkeit meistens hell und klar. Ein Ueberschuß von Kaliumhydrosulfid ist möglichst zu vermeiden, da er Nebenreaktionen zu begünstigen scheint, während etwa noch unverändertes Nitrochlortoluol durch Ausfällen der Lauge mit Wasser leicht zurückgewonnen werden kann. Das nach dem Erkalten abgesaugte Disulfid (15—17 gr) wird gründlich mit Alkohol und danach mit Wasser ausgewaschen und kann nun durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig vollständig gereinigt werden.

Das 5.5'-2.2'-Dinitroditolyldisulfid kristallisiert in fast weißen Nadeln, die bei 183-185° schmelzen. Es ist unlöslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Benzin, sehr schwer in fast allen andern Lösungsmitteln.

1) J. f. pr. Chemie, 66, S. 551 (1902).

0,2018 gr Substanz gaben 0,2836 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{12}S_2N_2O_4$

Molgew. 336,26	Gefunden:
S=19,07	19,31

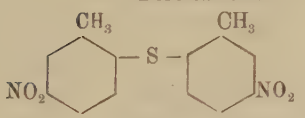
Das rohe Disulfid ist noch stark verunreinigt. Die in den Eisessiglösungen enthaltenen Nebenprodukte konnten jedoch nicht näher untersucht werden. Reduziert man aber das Disulfid, um es in das Merkaptan überzuführen, in alkalischer Lösung mit Traubenzucker oder Natriumsulfid, so bleibt ein unlöslicher Rückstand, der untersucht wurde.

Untersuchung des alkaliunlöslichen Nebenprodukts.

Der Rückstand wurde zunächst gründlich mit Alkohol ausgekocht und dann wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Doch war das Produkt danach noch zu unrein, um identifiziert werden zu können. Erst nachdem es zur Trennung von noch beigemengtem Disulfid einer nochmaligen Reduktion in alkalischer Lösung unterworfen worden war, konnte es durch Vergleich mit dem direkt dargestellten Monosulfid (Schmelzpunkt 180°) mit diesem identifiziert werden.

0,1530 gr Substanz gaben 0,1176 gr $BaSO_4$

Berechnet für



$= C_{14}H_{12}N_2O_4S$

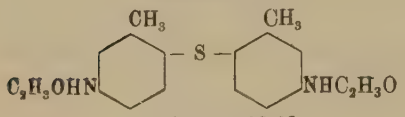
Molgew. 304,19	Gefunden:
S = 10,54	10,56

Auch die Umwandlungsprodukte des rohen Rückstandes hatten schon auf das Monosulfid hingewiesen. Reduziert man den nur mit Alkohol ausgekochten Rückstand, in dem sich noch keine Aminogruppe nachweisen läßt, mit Zinn und Salzsäure und führt das

durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite salzsaure Salz des Reduktionsprodukts in die Acetylverbindung über, so läßt sich diese ebenfalls mit der aus dem reduzierten Monosulfid erhaltnen Acetylverbindung identifizieren.

0,1484 gr Substanz gaben 0,1048 gr $BaSO_4$

Berechnet für



$=C_{18}H_{20}N_2O_2S$

Molgew. 328,25 Gefunden:

S = 9,77 9,70

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß das bei der Reduktion des Disulfids zurückbleibende unlösliche Produkt das 5.5′-2.2′-Monosulfid ist. Es bleibt nur noch die Frage, ob es als Nebenprodukt des Disulfids oder erst aus diesem durch Einwirkung von Alkali entstanden ist. Vermutlich trifft hier beides zu.

Nach den Erfahrungen von Zincke und Lenhardt[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Alkali auf das Dinitrodiphenyldisulfid in alkoholischer Lösung neben Nitrophenylmerkaptan das p-p′-Nitroaminodiphenylsulfid und der Dinitrophenyläther des Azobenzoldimerkaptans. Die letzten beiden Verbindungen, die in der hier behandelten Reihe nicht oder jedenfalls nur in untergeordnetem Maß entstehen, sind Reduktionsprodukte des Dinitromonosulfids, das sich zunächst, wahrscheinlich aus durch Spaltung des Dinitrodisufids entstandenem Arylschwefelhydroxyd, gebildet hat.[2]) Während nun in andern Reihen die Hauptmenge des Monosulfids direkt zu den genannten

1) A. 400, 9.

2) Lenhardt, Dissertation, Marburg 1912 S. 20, 27.

Produkten reduziert wird, wird das 5.5'2.2'-Dinitroditolylmonosulfid kaum angegriffen.

Mit dieser Erklärung steht nun auch die Bildung größerer Mengen des Monosulfids bei der in dieser Reihe zur Darstellung des Disulfids angewandten Methode in bestem Einklang. Das Disulfid entstand durch Oxydation des Merkaptans. Nun tritt wahrscheinlich auch bei der Oxydation der Merkaptane zu den Disulfiden intermediär das Arylschwefelhydroxyd auf[1]), indem die Hälfte der Merkaptanmoleküle zum Schwefelhydroxyd oxydiert wird und dieses dann mit dem unveränderten Merkaptan unter Wasseraustritt Disulfid bildet:

$$ArSOH + MSH = ArSSAr + H_2O$$

Die Bedingungen für die Entstehung des Monosulfids neben dem Disulfid sind also gegeben.

Versuche zur Chlorierung und Bromierung des Disulfids.

Die in der üblichen Weise wiederholt angestellten Versuche, das Disulfid in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform mit Brom oder Chlor zur Reaktion zu bringen, verliefen erfolglos. Da die schwere Löslichkeit des Disulfids störend zu wirken schien, – die Hauptmenge blieb auch bei starker Verdünnung ungelöst – wurde nun versucht, in der Wärme eine Einwirkung des Halogens zu erzielen.

Der unter 1) beschriebene Versuch wurde mehrfach wiederholt und lieferte immer ein hochschmelzendes Produkt, das zunächst für unverändertes Disulfid angesehen wurde. Die nähere Untersuchung zeigte aber, daß doch eine Einwirkung stattgefunden hatte, die allerdings nicht zu dem gewünschten Schwefel-

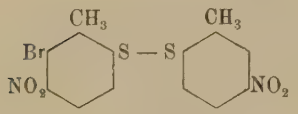
1) L. c. S. 18.

bromid führte, sondern vermutlich zu einem bromhaltigen Substitutionsprodukt.

1) 1 gr Disulfid wurde in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit Brom im Einschlußrohr 2–3 Stunden auf 140° erhitzt. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde darauf im Vakuum abgedunstet und der Rückstand mit Benzin und Benzol ausgezogen. Aus diesen Lösungsmitteln schied sich nichts Nennenswertes aus. Dagegen erwies sich der unlösliche Rückstand als wesentliches Reaktionsprodukt. Schm. 173°, Mischschmelzpunkt mit dem bei 183° schmelzenden Disulfid 163°.

0, 1752 gr Substanz gaben 0,0560 gr Ag Br und 0,2040 gr $BaSO_4$

Berechnet für



$= C_{14}H_{11}S_2N_2O_4Br$

Molgew. 415,17

Br = 19,25 S = 15,45

Gefunden:

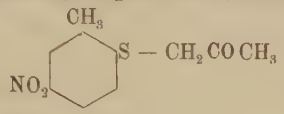
Br = 13,29 S = 16,00

Anscheinend liegt ein Gemisch aus dem Substitutionsprodukt und unverändertem Disulfid vor.

2) 1 gr Disulfid wurde mit 2 gr Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Einschlußrohr 2–3 Stunden auf 140° erhitzt. Dann wurde in Chloroform aufgenommen. Hierbei ging nichts Nennenswertes in Lösung. Der unlösliche Rückstand enthielt neben Disulfid noch ein andres Produkt, das sich aus der Acetonlösung in blättchenförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 70° ausschied. Diese, vermutlich die Acetonylverbindung des 5.2-Nitrotolylschwefelchlorids, konnten jedoch bei der minimalen Ausbeute nicht genügend gereinigt werden, so daß die im folgenden angegebene Analyse sehr ungenau ist. Von einer Wiederholung des Versuchs wurde jedoch

abgesehen, weil sie bei der auch aus andern Versuchen ersichtlichen großen Unbeständigkeit des Schwefelchlorids wenig aussichtsreich zu sein schien.

0,1352 gr Substanz gaben 0,0230 gr Ag Cl und 0,1404 gr $BaSO_4$

Berechnet für 

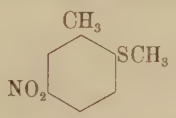
Molgew. 225,19
S = 14,24
Gefunden:
Cl = 4,21 S = 13,94

Anscheinend ist die Acetonylverbindung durch ein chlorhaltiges Substitutionsprodukt verunreinigt.

Aether des 5.2-Nitrotolylmerkaptans.

Die Darstellung des Merkaptans selbst gelang nicht, da es sehr unbeständig ist und rasch in das Disulfid übergeht. Doch sind die Aether gut charakterisierte Verbindungen.

5.2-Nitrotolylmethylsulfid.



Das 5.5'-2.2'-Dinitroditolyldisulfid wurde mit Traubenzucker nach der Methode von Claasz[1]) reduziert: 17 gr Disulfid wurden in 50 ccm Alkohol mit einer Lösung von 10,5 gr Traubenzucker in wenig Wasser auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Nach und nach wurde eine Lösung von 8 gr Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser zugegeben und unter öfterem Umschütteln noch so lange erwärmt, bis die Reaktion beendet war. Wird die Reaktion zu heftig, so nimmt man den Kolben kurze Zeit vom Wasserbad fort. — Nach dem Erkalten wurde die

1) B. 45, 2424.

dunkelrotbraune Flüssigkeit mit der fünffachen Menge Wasser versetzt. Von dem ungelösten Rückstand (Monosulfid) wurde abfiltriert und das Filtrat mit 9,2 gr (= 7,5 ccm) Methylsulfat geschüttelt. Dabei schied sich das Methylsulfid aus.

Das Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, gereinigt.

Das 5.2-Nitrotolylmethylsulfid kristallisiert in langen gelben Nadeln, die bei 78° schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Benzin, Methylalkohol und Aethylalkohol.

0,1834 gr Substanz gaben 0,2302 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_9SNO_2$	
Molgew. 183,15	Gefunden:
S = 17,51	17,25

Durch Behandlung mit Brom in Chloroformlösung wird das Methylsulfid anscheinend in ein Bromadditionsprodukt übergeführt, das sich aber an der Luft bald wieder zersetzt.

Die Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung liefert neben dem Trichlorderivat ein hochschmelzendes, schwer lösiches Produkt.

Die Einwirkung von Chlor in Eisessiglösung führt zu dem Sulfochlorid. — Bei der Oxydation mit Perhydrol entsteht in der Kälte das Sulfoxyd, in der Wärme das Sulfon.

Versuche zur Darstellung von Chlorderivaten des Nitrotolylmethylsulfids.

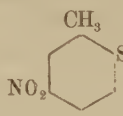
Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung

2 gr 5.2-Nitrotolylmethylsulfid wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und durch diese Lösung Chlor bis zur Sättigung geleitet. Dabei färbt sich die Lösung vorübergehend dunkel. — Nach dem Abdunsten des

Chloroforms schieden sich Kristalle aus, die jedoch, wie die verschiedene Löslichkeit in Benzin, Benzol und Petroläther ergab, nicht homogen waren. Die vollkommene Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus den genannten Lösungsmitteln machte Schwierkeiten.

Die leicht lösliche Fraktion kristallisiert in schwach gelben Blättchen, die bei 53° schmelzen.

0,1738 gr Substanz gaben 0,1432 gr $BaSO_4$
0,1792 gr Substanz gaben 0,2760 gr Ag Cl

Berechnet für  $= C_9H_6SO_2Cl_3$

Molgew. 286,51

	Gefunden:
S = 11,19	11,32
Cl = 37,14	38,10

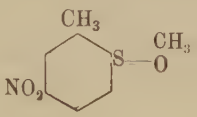
Die schwer lösliche Fraktion konnte nur in geringer Menge erhalten werden. Sie bildet schwach gelbe, etwas derbere Prismen, die bei 164° unter Zersetzung schmelzen.

Einwirkung in Eisessiglösung.

0,5 gr 5.2-Nitrotolylmethylsulfid wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit Chlor gesättigt. Dabei macht sich vorübergehende Dunkelfärbung bemerkbar. — Nach dem Abdunsten des Eisessigs wurde das entstandene Produkt erst im Exsikkator über Schwefelsäure fest. Es konnte mit dem weiter unten beschriebenen Sulfochlorid identifiziert werden.

Oxydationsprodukte des 5.2-Nitrotolylmethylsulfids.

Nitrotolylmethylsulfoxyd.



Zu 1 gr Methyläther, der in 10 ccm Eisessig nahezu gelöst war, wurden bei Zimmertemperatur 2 ccm Perhydrol gegeben. Dabei wurde momentan unveränderter Methyläther ausgeschieden, der über Nacht in Lösung ging. Die klare Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdunsten des Chloroforms schieden sich große Kristallblättchen aus.

Das schwach gelbe 5.2-Nitrotolylmethylsulfoxyd schmilzt bei 124°. Es ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig und Wasser, schwer in Benzin.

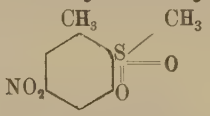
Durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung wird es wieder zum Methylsulfid reduziert.

0,1409 gr Substanz gaben 0,1620 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_9NO_3$

Molgew. 199,15	Gefunden:
S = 16,10	15,80

5.2-Nitrotolylmethylsulfon.



1 gr 5.2-Nitrotolylmethylsulfid wurde mit 10 ccm Eisessig und 2 ccm Perhydrol (theoretisch 1 ccm) auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Reaktionsprodukts aus. Der Rest wird mit Wasser ausgefällt.

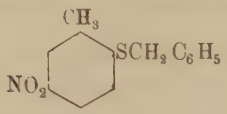
Das 5.2-Nitrotolylmethylsulfon wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Es bildet schwach gelbe Kristallblättchen, die bei 145° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Alkohol, schwerer in Benzin, Eisessig und Wasser.

0,1512 gr Substanz gaben 0,1652 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_9SNO_4$

Molgew. 215,15	Gefunden:
S = 14,91	14,98

5.2-Nitrotolylbenzylsulfid.



Das Disulfid wurde entweder in der beim Methylsulfid beschriebenen Weise mit Traubenzucker oder mit Natriumsulfid in alkalischer Lösung reduziert und die mit der fünffachen Menge Wasser verdünnte und vom unlöslichen Rückstand abfiltrierte Lösung mit der berechneten Menge Benzylchlorid geschüttelt. Dabei schied sich das Benzylsulfid aus. Es kann duch Umkristallisieren aus Methylalkohol, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, gereinigt werden.

Das 5.2-Nitrotolylbenzylsulfid kristallisiert in goldgelben Blättchen, die bei 97° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen im allgemeinen denen des Methylsulfids. Die Löslichkeit in Eisessig ist beim Benzylsulfid etwas geringer.

0,1450 gr Substanz gaben 0,1288 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{13}SNO_2$	
Molgew. 259,17	Gefunden:
S = 12,37	12,20

Wie beim Methylsulfid entsteht auch bei der Oxydation des Benzylsulfids mit Perhydrol in Eisessiglösung in der Kälte das Sulfoxyd und in der Wärme das Sulfon.

Durch Behandeln mit Brom in Chloroformlösung wird das Benzylsulfid in das Disulfid zurückverwandelt.

Einwirkung von Brom.

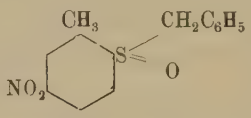
Das 5.2-Nitrotolylbenzylsulfid wurde in Chloroformlösung mit Brom versetzt. Es machte sich Geruch nach Benzylbromid bemerkbar. Das bei dem Abdunsten des Chloroforms ausgeschiedene Produkt schmolz

nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 185° und konnte mit dem Dinitrodisulfid identifiziert werden.

Bei einer Wiederholung des Versuchs gelang es, durch Lösen des rohen Produktes in Aceton eine Verbindung darzustellen, die offenbar mit dem 5.2-Nitrotolylacetonylsulfid identisch ist. Sie schied sich in durchsichtigen, grünlichgelben Kristallblättchen aus, die aber anscheinend schon stark durch das Disulfid verunreinigt waren, infolgedessen ganz unscharf schmolzen und keine brauchbare Analyse liefern konnten. Auch äußerlich war die Inhomogenität der Substanz zu bemerken.

Oxydationsprodukte des 5.2-Nitrotolylbenzylsulfids.

5.2-Nitrotolylbenzylsulfoxyd.



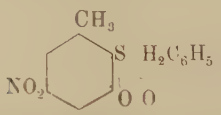
0,5 gr 5.2-Nitrotolylbenzylsulfid wurden mit 10 ccm Eisessig und 0,6 ccm Perhydrol zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach war alles in Lösung gegangen und das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert.

Das 5.2-Nitrotolylbenzylsulfoxyd kristallisiert in feinen weißen Nadeln, die bei 153—154° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin, unlöslich in Wasser.

0,0854 gr Substanz gaben 0,0742 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{13}SNO_2$	
Molgew. 275,11	Gefunden:
S = 11,66	11,94

5.2-Nitrotolylbenzylsulfon.



0,5 gr 5.2-Nitrotolylbenzylsulfid wurden mit 5 ccm Eisessig und 1 ccm Perhydrol (theor. 0,45 ccm) erhitzt, bis kein Ueberschuß an Wasserstoffsuperoxyd mehr vorhanden war. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Produkt aus Eisessigr umkristallisiert.

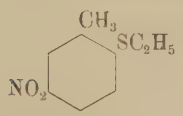
Das 5.2-Nitrotolylbenzylsulfon kristallisiertin feinen weißen Nadeln, die bei 141° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1526 gr Substanz gaben 0,1234 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{13}SNO_4$

Molgew. 291,17	Gefunden:
S = 11,01	11,37

5.2-Nitrotolyläthylsulfid.



Das 5.5'2.2'-Dinitroditolyldisulfid wurde in der üblichen Weise mit Traubenzucker reduziert und die alkalische Lösung des Merkaptans mit der berechneten Menge Aethyljodid geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt.

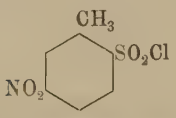
Das 5.2-Nitrotolyläthylsulfid bildet feine gelbe Nadeln, die bei 75° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Benzin, Methyl- und Aethylalkohol und Eisessig.

0,1064 gr Substanz gaben 0,1276 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_9H_{11}SNO_2$

Molgew. 197,17	Gefunden:
S = 16,27	16,48

5.2-Nitrotolylsulfochlorid.



5 gr 5.2-Nitrotolylsulfosäure[1]) wurden mit 7,5 gr Phosphorpentachlorid in einer Porzellanschale verrieben. Zur Einleitung der Reaktion wurde etwas Phosphoroxychlorid zugegeben. Die Masse erwärmte sich stark und wurde flüssig. Nachdem die Hauptreaktion vorüber war, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegeben und nach einiger Zeit abfiltriert und auf Ton gebracht. Es konnte durch Umkristallisieren aus Benzin gereinigt werden.

Das 5.2-Nitrotolylsulfochlorid kristallisiert in weißen Blättchen, die bei 68° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, leicht in Benzin. Löst man das rohe Sulfochlorid in einem der drei letzten Lösungsmittel, so bleibt ein Rückstand. Zur Reinigung ist daher Eisessig ungeeignet. Das Nebenprodukt löst sich darin ebenso leicht, wie das Sulfochlorid selbst.

0,1544 gr Substanz gaben 0,1518 gr $BaSO_4$

0,1664 gr Substanz gaben 0,0992 gr AgCl

Berechnet $C_7H_6SNO_4Cl$

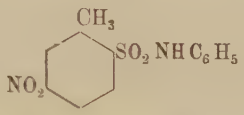
Molgew. 235,59	Gefunden:
S = 13,61	13,51
Cl = 15,05	14,75

1) Die Nitrotolylsulfosäure wurde mir neben anderen Ausgangsmaterialien von den Höchster Farbwerken in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Das 5.2-Nitrotolylsulfochlorid wird durch Wasser auch bei starker Erwärmung nicht merklich zersetzt.

Mit Anilin liefert es das Anilid, mit Ammoniumcarbonat das Amid, durch Reduktion in alkalischer Lösung wird es in die Sulfinsäure übergeführt.

5.2-Nitrotolylsulfanilid.



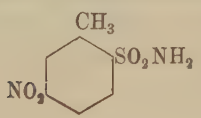
1 gr 5.2-Nitrotolylsulfochlorid wurde mit 3 ccm Anilin zunächst einige Zeit auf dem Wasserbad, dann kurz über freier Flamme erhitzt, bis die Lösung klar geworden war. Beim Erkalten schied sich salzsaures Anilin aus, so daß die ganze Masse gallertartig erstarrte. Nun wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Nachdem sich das Reaktionsprodukt abgesetzt hatte, wurde die klare Lösung abgegossen und das Sulfanilid durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Man kann es eventuell durch Zusatz von Wasser oder Salzsäure aus der Eisessiglösung wieder zur Ausscheidung bringen.

Das 5.2-Nitrotolylsulfanilid kristallisiert in derben, leicht spaltbaren Prismen, die schwach gelb gefärbt sind. Schm. 107°. Es ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in Benzin.

0,1480 gr Substanz gaben 0,1174 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4N_2S$	
Molgew. 292,19	Gefunden:
S = 10,98	10,90

5.2-Nitrotolylsulfamid.



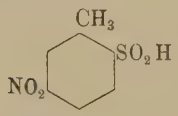
0,5 gr 5.2-Nitrotolylsulfochlorid verreibt man in einer Porzellanschale mit 2 gr Ammoniumcarbonat und erhitzt unter ständigem Umrühren so lange über freier Flamme, bis alles Ammoniumkarbonat verschwunden ist. Dann laugt man gut mit Wasser aus und reinigt das Sulfamid durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Das 5.2-Nitrotolylsulfamid kristallisiert in feinen weißen Nadeln, die bei 154° schmelzen. Es ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Benzin.

0,1642 gr Substanz gaben 0,1754 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_8O_4N_2S$	
Molgew. 216,15	Gefunden:
S = 14,83	14,67

5.2-Nitrotolylsulfinsäure.



7,5 gr feingepulvertes 5.2-Nitrotolylsulfochlorid werden mit der berechneten Menge Natriumbikarbonat (5,4 gr) gemischt und in eine Lösung von 10 gr kristallisiertem Natriumsulfit in 50 ccm Wasser nach und nach eingetragen. Dann erwärmt man auf dem Wasserbad langsam auf 50—60°. Unter tüchtigem Umschütteln hält man die Lösung auf dieser Temperatur. Unter Gelbfärbung tritt bald Kohlensäureentwicklung ein, und das Sulfochlorid geht langsam in Lösung. Nach dem Erkalten wird die Sulfinsäure vorsichtig mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die so erhaltene Säure ist noch stark verunreinigt. Beim Lösen in Benzol bleibt ein Rückstand, der in Wasser sehr leicht löslich ist. Er zerfließt an der Luft und

ist stark sauer. Durch Bariumhydroxyd wurde er in das Bariumsalz übergeführt.

Man reinigt die Sulfinsäure, indem man sie zunächst aus Wasser, dann aus Benzol umkristallisiert.

Die 5.2-Nitrotolylsulfinsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, leicht in Wasser, Benzol und Benzin. Sie kristallisiert aus Benzol unter Einschluß von Benzol in derben, gelblich durchscheinenden Blättchen, die beim Erhitzen unter Abgabe des Benzols undurchsichtig werden, bei 115° weich werden und bei 120° schmelzen. Aus Wasser kristallisiert die Sulfinsäure unter Einschluß von Wasser in feinen gelben Nadeln, die bei 70° schmelzen. Schon beim Stehen über Schwefelsäure verlieren sie das Wasser, ohne sich äußerlich merklich zu ändern. Der Schmelzpunkt steigt dabei allmählich an.

Von der aus Wasser umkristallisierten und nur an der Luft getrockneten Säure lieferten:

0,1474 gr Substanz 0,1528 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_7SNO_4 + 1H_2O$	
Molgew. 219,14	Gefunden:
S = 14,63	14,24

Von der aus Benzol umkristallisierten und scharf getrockneten Säure lieferten:

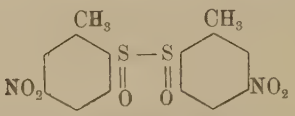
0,1440 gr Substanz 0,1693 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_7SNO_4$	
Molgew. 201,14	Gefunden:
S = 15,94	16,15

Durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung wird die Sulfinsäure zum Disulfid reduziert. Dabei tritt ein öliges Zwischenprodukt auf, das vermutlich das 5.2-Nitrotolylschwefelbromid enthält. Beim Schmelzen wird die Sulfinsäure unter Bildung des Disulfoxyds zersetzt.

Methylester. Der aus dem Silbersalz der Sulfinsäure durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellte und aus Alkohol umkristallisierte Methylester konnte mit dem bereits beschriebenen, durch Oxydation des Methylsulfids erhaltenem Sulfon identifiziert werden.

5.5′-2.2′-Dinitroditolyldisulfoxyd.



Das Disulfoxyd ist sowohl aus der Sulfinsäure als auch durch Oxydation des Disulfids dargestellt worden.

Darstellung aus der 5.2-Nitrotolylsulfinsäure.

Die gut gereinigte Sulfinsäure wurde im Glycerinbad auf 115—130° erhitzt, bis sie vollkommen geschmolzen war. Die beim Erkalten erstarrte Masse wurde zunächst mit Soda angerieben. Der sodaunlösliche Rückstand wurde durch Umkristallieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Das 5.5′2.2′-Dinitroditolyldisulfoxyd kristallisiert in gelblichen Nadeln, die häufig derbere Aggregate bilden. Es schmilzt bei 123°. In Chloroform und Benzol ist es sehr leicht löslich, leicht in Benzin und Eisessig, schwer in Alkohol. In Wasser ist es unlöslich.

Durch Jodwasserstoff wird das Disulfoxyd zum Disulfid reduziert.

0,1504 gr Substanz gaben 0,1880 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6S_2N_2$	
Molgew. 368,26	Gefunden:
S = 17,42	17,17

Darstellung durch Oxydation des Disulfids mit Perhydrol.

Bei der Oxydation des 5.5′2.2′-Dinitrodisulfids entstehen außer dem Disulfoxyd noch andere Oxy-

dationsprodukte, deren Mengen von der Temperatur und der Dauer der Einwirkung des Oxydationsmittels, abhängen.

2 gr Disulfid wurden in 100 ccm Eisessig auf freier Flamme gelöst. Dann wurden auf dem Wasserbad nach und nach 4 ccm Perhydrol zugegeben. Es wurde nun so lange erhitzt, bis alles Perhydrol zersetzt war. Die gelbe Lösung färbte sich dabei merklich heller.

Das aus der erkalteten Lösung durch Wasser ausgeschiedene Produkt erwies sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig als das oben beschriebene 5.5'2.2'-Dinitroditolyldisulfoxyd. Aus der vom Disulfoxyd abfiltrierten Lauge wurden mit Chloroform geringe Mengen eines nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 141° schmelzenden Produktes ausgezogen. Es war zu wenig zum analysieren. Vermutlich ist es das Sulfon.

Die mit Chloroform ausgezogene Lauge wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Lösen in Alkohol von geringen anorganischen Beimengungen befreit. Er erinnerte durch seine Zerfließlichkeit an das Nebenprodukt der Sulfinsäure und ist wie dieses stark sauer. Vermutlich sind beide identisch. — Aus der wäßrigen Lösung des Produkts, die einen schwachen Phenolgeruch zeigte, wurde durch vorsichtiges Neutralisieren mit Barytwasser das Bariumsalz gewonnen. Dieses wurde aus verdünntem Alkohol (1 Teil Wasser auf 5 Teile Alkohol) umkristallisiert und analysiert.

Schwefelbestimmung.

0,1528 gr Substanz gaben 0,1202 gr $BaSO_4$
Gefunden: S = 10,81

Bariumbestimmung.

0,1418 gr Substanz gaben 0,0558 gr $BaSO_4$

Gefunden: Ba = 22,45

Berechnet für das sulfosaures Salz $(C_6H_3CH_3NO_2SO_3)_2Ba$

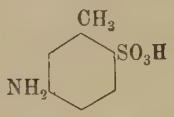
Molgew. 569,50

S = 11,26 Ba = 24,13

Danach scheint eine einfache Sulfosäure dieser Reihe nicht vorzuliegen. Auch eine Oxydation der Methylgruppe ist unwahrscheinlich. Es ist schwer zu sagen, was entstanden sein könnte.

Untersuchung der Aminoverbindungen.

5.2-Aminotolylsulfosäure.



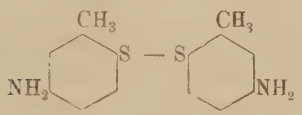
Man löst 2 gr 5.2-Nitrotolylsulfosäure (Formel III) in der Hitze in 10 ccm Wasser und gibt so lange eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zu, bis Zinnchlorür im Ueberschuß vorhanden ist. Alsbald scheidet sich ein weißes Produkt aus. Er wird abgesaugt und zur Reinigung in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Sodalösung gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Dabei nimmt die Substanz leicht eine rötliche oder blaue Farbe an. Bei einem Versuch, die Aminosulfosäure durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure darzustellen, eine Methode die sich hier nicht vorteilhaft erwies, — war die erhaltene Säure tief blau gefärbt. Diese Färbungen beruhen, wie im allgemeinen Teil ausgeführt worden ist, offenbar auf oberflächlicher Oxydation, deren Eintritt bei Anwendung der zuerst beschriebenen Darstellungsmethode jedenfalls durch überschüssiges Zinnchlorür verhindert wird.

Die 5.2-Aminotolylsulfosäure hat ebenso wie die Nitrosulfosäure keinen Schmelzpunkt. Deutliche Kristalle wurden nicht beobachtet. Die Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. — Vermutlich ist sie mit der von Hayduck[1]) beschriebenen Aminotolylsulfosäure von unbekannter Konstitution identisch.

0,1571 gr Substanz gaben 0,1940 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_9SNO_3$	
Molgew. 187,15	Gefunden:
S = 17,14	16,96

5.5′-2.2′-Diaminoditolyldisulfid.



Aus der wässrigen Lösung des gleich zu beschreibenden salzsauren Salzes wird die Base mit Natronlauge ausgefällt und in Aether aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Aethers wird sie durch Umkristallisieren aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Das 5.5′-2.2′-Diaminoditolyldisulfid kristallisiert in intensiv gelben Nadeln, die bei 115° schmelzen. Es ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin.

0,1356 gr Substanz gaben 0,2274 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{16}S_2N_2$	
Molgew. 276,29	Gefunden:
S = 23,22	23,04

Salzsaures Salz. 8,5 gr Dinitroditolyldisulfid werden mit 10,5 gr Zinn, 40 ccm Alkohol und etwa 40 ccm konz. Salzsäure, die man nach und nach zu-

1) A. 177, 57.

gibt, $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler über freier Flamme gekocht. Die klare gelbe Lösung des salzsauren Merkaptans wird dann mit Eisenchlorid oxydiert. Das ausgeschiedene salzsaure Salz des Disulfids wird zunächst durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, dann zur weiteren Reinigung nochmals in Wasser gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. — Das reine salzsaure Salz kristallisiert in weißen Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich.

0,1302 gr Substanz gaben 0,1742 gr $BaSO_4$ und 0,1068 gr AgCl

Berechnet für $C_{14}H_{18}S_2N_2Cl_2$

Molgew. 349,23	Gefunden:
S = 18,37	18,38
Cl = 20,31	20,29

Acetylverbindung. Die Acetylverbindung kann aus der freien Base oder besser direkt aus dem salzsauren Salz durch Behandeln mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt werden. Sie wird erst nach längerer Zeit und wiederholtem Auswässern fest, in größeren Mengen erst beim Anreiben mit Methylalkohol. Aus Eisessig kristallisiert sie in weißen Blättchen, die bei 95° schmelzen und zwei Moleküle Essigsäure enthalten.

0,1420 gr Substanz gaben 0,1393 gr $BaSO_4$

0,1578 gr Substanz gaben 0,1550 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2 + 2CH_3COOH$

Molgew. 480,38	Gefunden:
S = 13,35	13,48 und 13,49

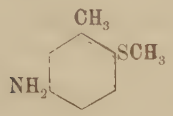
Die eben beschriebene Verbindung ist leicht löslich in Methylalkohol, verliert aber nach einmaligem Lösen darin die leichte Löslichkeit und geht in die einfache Acetylverbindung über. Diese wurde als weißes kristallines Pulver erhalten, das bei 188° schmilzt.

0,1488 gr Substanz gaben 0,1936 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$

Molgew. 360,32	Gefunden:
S = 17,80	17,87

5.2-Aminotolylmethysulfid.



Aus der wässrigen Lösung des unten beschriebenen salzsauren Salzes wird die Base mit Soda ausgefällt. Ihre Reinheit hängt sehr von der des Ausgangsmaterials ab. Sie scheidet sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol (eventuell unter Zusatz von Tierkohle) auf Zusatz von Wasser in schwach rosa gefärbten Kristallblättchen aus, die bei 65° schmelzen.

Das 5.2-Aminotolylmethylsulfid ist leicht löslichin Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Chloroform, Benzol und Benzin.

0,1458 gr Substanz gaben 0,2184 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_{11}SN$	
Molgew. 153,17	Gefunden:
S = 20,85	20,58

Die Oxydation des 5.2-Aminomethylsulfids mit einem Ueberschuß von Perhydrol führt zur Azoxyverbindung, die Einwirkung von Jodmethyl zum Ammoniumjodid.

Salzsaures Salz: 5,4 gr 5.2-Nitrotolylmethylsulfid werden mit 20 ccm heißem Wasser übergossen und 12 gr Zinkstaub zugefügt. Unter starkem Umschütteln fügt man dann nach und nach 40 ccm rohe Salzsäure zu und achtet darauf, daß die Flüssigkeit nicht zu stark ins Kochen gerät. Man kühlt in Eiswasser und filtriert das ausgeschiedene salzsaure Salz ab. Durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure wird es zunächst vom beigemengtem Zink befreit. Das so erhaltene Produkt ist noch stark blaugrau gefärbt. Durch nochmaliges Um-

kristallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Zinnchlorür kann es in fast weißen Blättchen erhalten werden, die sich aber beim Trocknen wieder etwas oxydieren.

0,1676 gr Substanz gaben 0,2058 gr $BaSO_4$ und 0,1245 gr AgCl

Berechnet für $C_8H_{12}SNCl$	
Molgew. 189,64	Gefunden:
S = 16,91	16,88
Cl = 18,70	18,38

Schwefelsaures Salz. Aus den vom salzsauren Salz abfiltrierten Laugen kann durch Natriumsulfat noch schwefelsaures Salz ausgeschieden werden. Es kristallisiert in kleinen Nadeln und ist häufig tief blau gefärbt, kann aber wie das salzsaure Salz durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle und etwas Zinnchlorür gereinigt werden.

Nach der Analyse kommen auf ein Molekül Schwefelsäure zwei Moleküle der Base.

0,1546 gr Substanz gaben 0,2548 gr $BaSO_4$

Berechnet für $(C_8H_{12}SN)_2SO_4$	
Molgew. 414,43	Gefunden:
S = 22,69	22,64
für $1\,C_8H_{11}SN + 1\,H_2SO_4$	
Molgew. 251,26	S = 25,53

Acetylverbindung. Die freie Base oder eins der beschriebenen Salze wird mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid kurze Zeit erhitzt und die erkaltete Lösung mit Wasser verdünnt. Die Reinheit der ausgeschiedenen Verbindung hängt auch sehr von dem Ausgangsmaterial ab. Man kristallisiert die Acetylverbindung aus Methylalkohol, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, um und gibt etwas Wasser zu.

Die Acetylverbindung kristallisiert in schwach rosa gefärbten Blättchen, die bei 115° schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht

in Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Benzin.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, enthält sie zwei Acetylgruppen.

0,1484 gr Substanz gaben 0,1424 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2SN$

Molgew. 238,20 — Gefunden:

S = 13,46 — 13,18

für die Monacetylverbindung

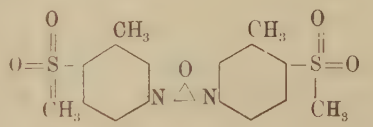
Molgew. 195,18

S = 16,43

Die Oxydation mit Perhydrol führt anscheinend zum Acetaminomethylsulfoxyd, verläuft aber nicht glatt.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das 5.2-Aminotolylmethylsufid.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd führt wie in den andern Reihen zu der entsprechenden Azoxyverbindung



Man löst das Aminotolylmethylsulfid in Eisessig, gibt Perhydrol im Ueberschuß zu und läßt 14 Tage stehen. Dann wird das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Die so erhaltene Azoxyverbindung war anscheinend noch etwas verunreinigt. Sie kristallisiert in roten Nadeln, die bei 215-218° schmelzen. In Chloroform ist sie leicht löslich, schwerer in Eisessig, Alkohol und Benzol, sehr schwer in Benzin.

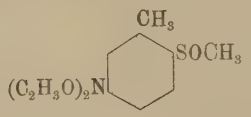
0,1374 gr Substanz gaben 0,1616 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_5N_2S_2$

Molgew. 382,30 — Gefunden:

S = 16,78 — 16,16

Versuch zur Darstellung des 5.2-Acetaminotolylmethylsulfoxyds.



Das 5.2-Acetaminotolylmethylsulfid wurde in Eisessiglösung mit einem geringen Ueberschuß von Perhydrol versetzt und einen Tag stehen gelassen. Die Lösung erwärmte sich nur wenig. — Beim Abdunsten des Eisessigs blieb eine rote Gallerte zurück, die erst nach wochenlangem Stehen kristallin wurde. Die nadelförmigen Kristalle wurden nun mit Wasser angerieben, abfiltriert und abgepreßt. Dann wurden sie in Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Chloroforms blieb wieder eine noch etwas gefärbte Gallerte zurück, die jedoch beim Anreiben mit Wasser bald fest wurde.

Das bei 110° schmelzende Produkt war noch stark verunreinigt. In anderen Reihen verlief die Oxydation der entsprechenden Verbindungen, die allerdings nur eine Acetylgruppe enthielten, glatt. — Immerhin läßt die Analyse den Schluß zu, das auch hier das Methylsulfoxyd entstanden ist.

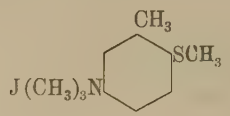
0,1464gr Substanz gaben 0,1252 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{15}NSO_3$

Molgew. 253,20 Gefunden:

S = 12,67 11,75

2.5-Sulfmethyltoluoltrimethylammoniumjodid.



2 gr 5.2-Aminotolylmethylsulfid werden mit 8 ccm Methylalkohol und 6 gr Jodmethyl 6—7 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle aus, die sich auf Zusatz von Aether noch vermehren. Man filtriert sie ab und reinigt sie durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle.

Das 2.5-Sulfmethyltoluoltrimethylammoniumjodid kristallisiert in kleinen weißen Nadeln, die bei 161° unter Zersetzung und Abgabe von Jodmethyl schmelzen. Es ist leicht löslich in Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, unlöslich in Aether. — Nach der Analyse kristallisiert es mit Wasser.

0,1592 gr Substanz gaben 0,1106 gr AgJ

Berechnet für $C_{11}H_{18}SNJ + 1H_2O$

Molgew. 341,30 — Gefunden:

J = 37,20 — 37,55

für $C_{11}H_{18}SNJ$

Molgew. 323,18

J = 39.29

Das Ammoniumjodid bildet ein Perjodid, das sich aus der mit Jod erhitzten methylalkoholischen Lösung beim Erkalten in stahlblauen Nadeln ausscheidet.

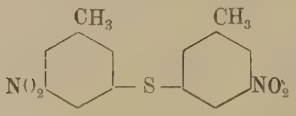
Ferner bildet es ein Perbromid, das sich als gelber Niederschlag ausscheidet, wenn man die wäßrige Lösung so lange mit Brom behandelt, bis die Farbe nicht mehr verschwindet.

2.5-Sulfmethyltoluoltrimethylamoniumchlorid.

Man löst das Amoniumjodid in Wasser und schüttelt mit Chlorsilber, bis sich mit salpetriger Säure kein Jod mehr nachweisen läst. Es wird nun vom Jodsilber abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das ausgeschiedene Produkt wird zur Reinigung in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol und Aether ausgefällt.

Das 2.5-Sulfmethyltoluoltrimethylammonimchlorid kristallisiert in kleinen weißen Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Platinchlorwasserstoffsäure wird aus der wässrigen Lösung das gelbe Platindoppelsalz ausgefällt.

5.5′2.2′-Dinitroditolylmonosulfid.



Zur Darstellung des Monosulfids erwies sich frisch bereitetes Kaliumsulfid am geeignetsten. Dieses wurde wie folgt erhalten.
10 gr Kaliumhydroxyd wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, die Hälfte der Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die andere Hälfte dann hinzugegeben. Die so erhaltene alkoholische Lösung von Kaliumsulfid war also ungefähr 10prozentig. Von dieser Lösung wurden 50 ccm nach und nach zu einer kochenden Lösung von 10 gr 5.2-Nitrochlortoluol in 20 ccm Alkohol gegeben. Es wurde dann noch so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Lösung hell geworden war.

Das beim Erkalten ausgeschiedene Sulfid wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt.

Das 5.5′2.2′-Dinitroditolylmonosulfid kristallisiert in weißen Nadeln, die bei 180° schmelzen. – Es ist in der Wärme löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Benzin nnd Alkohol.

0,1424 gr Substanz gaben 0,1112 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_4S$

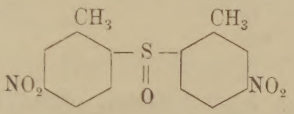
Molgew. 304,19	Gefunden:
S = 10,54	10,72

Versuche, das Sulfid in Chloroform- oder Eisessiglösung zu bromieren, verliefen resultatlos. Auch Chlor wirkte nicht ein.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd kann das Sulfid in Sulfoxyd und Sulfon übergeführt werden. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure führt zum Aminosulfid.

Oxydationsprodukte des 5.5'2.2'-Dinitroditolylmonosulfids.

5.5'2.2'-Dinitroditolylsulfoxyd



1,8 gr Sulfid wurden in 36 ccm Eisessig mit 2,7 ccm Perhydrol vierzehn Tage stehen gelassen. Danach war noch ein Ueberschuß an Wasserstoffsuperoxyd vorhanden. Die ausgeschiedene Substanz wurde abfiltriert und getrocknet.

Das 5.5'2.2'-Dinitroditolylsulfoxyd kristallisiert in gelblichweißen Nadeln die bei 187—190° schmelzen.

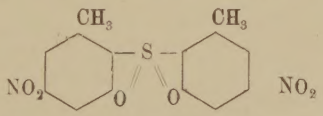
0,1800 gr Substanz gaben 0,1310 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2SO_5$	
Molgew. 320,19	Gefunden:
S = 10,02	10,00

Das Sulfoxyd ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzin, leichter in Eisessig, Benzol und Chloroform.

Durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung wird es wieder zum Monosulfid reduziert.

5.5'2.2'-Dinitroditolylsulfon.



1 gr Sulfid wurde in 10 ccm Eisessig mit 1,5 ccm Perhydrol auf dem Wasserbad erwärmt. Das feingepulverte Sulfid ging allmählich in Lösung, während sich gleichzeitig größere Kristalle ausschieden, die abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurden.

Das 5.5′2.2′-Dinitroditolylsulfon kristallisiert in schwach gelblichen Blättchen, die bei 127—128° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol und Benzin, leichter in Chloroform, Eisessig und Benzol.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2SO_6$	
Molgew. 336,19	Gefunden:
S = 9,55	9,70

Reduktion des 5.5′2.2′-Dinitroditolylmonosulfids.

Die Reduktion dieses Monosulfids mit Zinn und Salzsäure ist bereits beschrieben worden. Das aus dem gereinigten salzsauren Salz durch Alkali oder Soda frei gemachte 5.5′2.2′-Diaminoditolymonosulfid scheidet sich in gelben Oeltröpfchen aus.

Seine Acetylverbindung, die durch Behandeln des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wird, ist weiß kristallin. Sie schmilzt bei 205°. In Chloroform ist sie sehr schwer löslich, schwer in Benzol, leicht in Eisessig und Alkohol.

Die hier aus dem direkt dargestellten 5.5′-2.2′Dinitroditolylmonosulfid erhaltene Acetylverbindung konnte mit der aus dem Nebenprodukt des 5.5′2.2′Dinitroditolyldisulfids gewonnenen, deren Analyse oben angegeben ist, identifiziert werden.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Veranlassung und unter Leitung des

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Th. Zincke,

dem ich auch an dieser Stelle für die Unterstützung bei meiner Arbeit und das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen wärmsten Dank aussprechen möchte.

Auch den

Herren Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. von Auwers und Professor Dr. K. Fries

fühle ich mich für die von ihnen empfangene Anregung und Förderung zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Als Tochter des Kaufmanns Julius Kahn wurde ich, Gertrud Kahn, am 3. November 1888 zu Frankfurt a. M. geboren. Ich bin evangelisch und bayrische Staatsangehörige. In meiner Vaterstadt besuchte ich von Ostern 1895 bis Ostern 1904 die Elisabethenschule (höhere Mädchenschule) und beteiligte mich dann an den fünfjährigen, seit Ostern 1908 mit der städtischen Schillerschule verbundenen Realgymnasialkursen für Mädchen. Die Reifeprüfung bestand ich im März 1909 am Wöhler-Realgymnasium zu Frankfurt a. M. Seitdem studierte ich Naturwissenschaften an den Universitäten Heidelberg (Ostern 1909 bis Ostern 1910), Kiel (Ostern bis Herbst 1910) und Marburg (Herbst 1910 bis Herbst 1914). In Marburg widmete ich mich besonders dem Studium der Chemie. Ich bestand das anorganische Verbandsexamen am 29. April 1912, das organische am 23. Mai 1912.

Die Doktorprüfung bestand ich am 19. November 1914.

Seitdem halte ich mich in Frankfurt a. M. auf und bin mit der Vorbereitung zum Staatsexamen beschäftigt.